


NONCRYSTALLINE POLYESTER COMPOSITION**Publication number:** WO2004033554**Publication date:** 2004-04-22**Inventor:** FURUTA MADOKA (JP); OKUDE SATOE (JP); KAAI MICHIMIRO (JP)**Applicant:** TOAGOSEI CO LTD (JP); FURUTA MADOKA (JP); OKUDE SATOE (JP); KAAI MICHIMIRO (JP)**Classification:****- international:** C08L67/02; C08L25/14; C08L67/00; C08L25/00; (IPC1-7): C08L67/02**- European:** C08L67/02**Application number:** WO2003JP12872 20031008**Priority number(s):** JP20020297151 20021010; JP20030326368 20030918**Also published as:** AU2003272939 (A)**Cited documents:** JP2002265765**Report a data error he****Abstract of WO2004033554**

A polyester composition which comprises 100 parts by weight of (A) a noncrystalline polyester having a melting temperature of 240 DEG C or lower and 0.1 to 15 parts by weight of (B) a vinyl polymer having a refractive index of 1.565 to 1.575 and a weight-average molecular weight of 6,000 to 25,000 and having styrene units and glycidyl (meth)acrylate units, and which has a melt viscosity of 400 to 2,000 Pa.s as measured at 240 DEG C and a shear rate of 608 cm<-1>.

.....
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/033554 A1

(51) 国際特許分類: C08L 67/02

古屋市 港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社内
Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012872

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 8 日 (08.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2002-297151

2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002) JP

特願 2003-326368 2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成
株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8419
東京都 港区 西新橋一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古田 円 (FU-
RUTA, Madoka) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県 名古屋市
港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社内 Aichi
(JP). 奥出 里江 (OKUDE, Satoe) [JP/JP]; 〒468-0041 愛
知県 名古屋市 天白区保呂町 1 8 0 7 Aichi (JP). 河合
道弘 (KAAI, Michihiro) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県 名

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NONCRYSTALLINE POLYESTER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 非結晶性ポリエステル組成物

(57) Abstract: A polyester composition which comprises 100 parts by weight of (A) a noncrystalline polyester having a melting temperature of 240°C or lower and 0.1 to 15 parts by weight of (B) a vinyl polymer having a refractive index of 1.565 to 1.575 and a weight-average molecular weight of 6,000 to 25,000 and having styrene units and glycidyl (meth)acrylate units, and which has a melt viscosity of 400 to 2,000 Pa·s as measured at 240°C and a shear rate of 608 cm⁻¹.

(57) 要約: 本発明は、溶融温度が 240°C 以下である非結晶性ポリエステル(A)100質量部および屈折率が 1.565~1.575 であり重量平均分子量が 6000~25000 でありスチレン単位およびグリシジル(メタ)アクリレート単位を有するビニル重合体(B)0.1~15質量部を含有し、温度 240°C、せん断速度 608cm⁻¹における溶融粘度が 400~2000Pa·s であるポリエステル組成物に関するものである。

WO 2004/033554 A1

明 細 書

非結晶性ポリエステル組成物

技術分野

本発明は、透明性および色調に優れ、且つ押出成形に適した非結晶性ポリエステル組成物に関する。

背景技術

非結晶性ポリエステルは特定の単量体を構成単位とすることにより、従来の結晶性ポリエステルよりも透明性が高く、またより低い温度で成形が可能となった為、優れた透明性が求められるフィルムやシートに広く用いられている。しかしながら、非結晶性ポリエステルからなる成形物は自由体積緩和現象が起こりやすい為、フィルムおよびシート製品の長期保管中に機械的物性が低下するという問題を抱えている。従来、非結晶性ポリエステルの耐衝撃性を改良する手段として、特定の耐衝撃性の優れた樹脂をブレンドする技術が提案されている（例えば、特開平１－２６３１４９号公報参照。）。

また、非結晶性ポリエステルは、一般に用いられている結晶性ポリエステルと同様、押出成形時の熔融粘度や熔融張力が低い為、高い熔融張力を必要とする異形押出成形には不適とされてきた。そこで、グリシジル基を有するスチレン系共重合体をポリエステルに添加して、熔融張力を高くする技術が提案されている（例えば、特許第３２１０７０２号公報、特開２００２－２６５７６５号公報参照。）。

特開平１－２６３１４９号公報にて提案されている方法では、透明な成形物を得ることが困難である。その理由は、組成物に配合される材料どうしの屈折率が大きく異なるためと推測される。

特許第３２１０７０２号公報に記載の組成物は、透明性の高い成形物が得られない。その理由は、使用されているポリエステルの結晶性が高いためと推測される。

また、特開２００２－２６５７６５号公報に記載の組成物は、熔融成型時の熔融張力が低く、異形押出成形法による成形物の製造が困難である。

発明の開示

本発明の目的は、透明性が優れ、長期保管中の寸法変化や機械的物性低下が少ないフィルム、シート、成形品を与える、異形押出成形に好適に使用できるポリエステル組成物を提供することにある。

上記の目的を達成するために、本発明によれば、熔融温度が 240°C 以下である非結晶性ポリエステル（A）100質量部および屈折率が $1.565\sim 1.575$ であり重量平均分子量が $6000\sim 25000$ でありスチレン単位およびグリシジル（メタ）アクリレート単位を有するビニル重合体（B） $0.1\sim 15$ 質量部を含有し、温度 240°C 、せん断速度 608 cm^{-1} における熔融粘度が $400\sim 2000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるポリエステル組成物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本明細書において、（メタ）アクリレートとはアクリレートおよびメタクリレートを意味する。

本発明の組成物の主成分である非結晶性ポリエステル（A）は熔融温度が 240°C 以下のものであり、好ましくは $150\sim 230^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $160\sim 220^{\circ}\text{C}$ のものである。熔融温度が高すぎても低すぎても異形押出成形に対する適性が損なわれる。ここにいる熔融温度とは、ポリエステを押出成形機にて熔融混練する際に必要とされる最低の温度を意味する。非結晶性ポリエステルとは、固体状態から液体状態（熔融状態）に相変化する際に結晶融解熱が明確に確認されないポリエステルを意味する。該融解熱の測定は示差走査熱量測定法によって行うことができる。

非結晶性ポリエステを構成する二価カルボン酸単位100モル%を基準とする炭素数 $8\sim 14$ の芳香族二価カルボン酸単位およびその他の二価カルボン酸単位の割合がそれぞれ $80\sim 100$ モル%および $0\sim 20$ モル%であるものが好ましく、それぞれ $90\sim 100$ モル%および $0\sim 10$ モル%であるものがより好ましい。また、非結晶性ポリエステを構成する二価アルコール単位100モル%を基準とする1,4-シクロヘキサンジメタノール単位およびその他の二価アルコール単位の割合がそれぞれ $10\sim 100$ モル%および $0\sim 90$ モル%であるものが好ましく、それぞれ $20\sim 80$ モル%および $20\sim 80$ モル%であるものがより好ましい。

炭素数 $8\sim 14$ の芳香族二価カルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、これらの2種以上を用いてもよい。その他の二

価カルボン酸としては、例えばコハク酸、セバシン酸、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられ、これらの2種以上を用いてもよい。テレフタル酸は特に好ましいものである。

1, 4-シクロヘキサンジメタノール以外の二価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール等が挙げられ、これらの2種以上を用いてもよい。エチレングリコールは特に好ましいものである。

ビニル重合体(B)は、屈折率が1.565~1.575であり、重量平均分子量が6000~25000であり、好ましくは8000~22000であり、スチレン単位およびグリシジル(メタ)アクリレート単位を有するものである。このようなビニル重合体(B)は、ポリエステル組成物に配合されて、「透明性が優れ、長期保管中の寸法変化や機械的物性低下が少ないフィルム、シート、成形品を与える、異形押出成形に好適に使用できるポリエステル組成物を提供する」という特徴を発揮する。

屈折率が1.565未満であるかまたは1.575を超えると、ポリエステル組成物およびその成形物の透明性が損なわれる。また、重量平均分子量が6000未満であるとポリエステル組成物から得られる成形物が機械的物性の保存安定性の不十分なものとなりやすい。また重量平均分子量が25000を超えると組成物の押出成形時にゲルが生成し、得られる成形物が表面平滑性の悪いものとなりやすい。

ビニル重合体(B)は、スチレン単位45~75質量%、グリシジル(メタ)アクリレート単位5~55質量%およびスチレン、グリシジル(メタ)アクリレート以外の窒素原子を含まないビニル単量体(以下、その他のビニル単量体ともいう。)単位0~50質量%からなるものであることが好ましい。スチレン単位は55~75質量%であることがより好ましく、60~75質量%であることがさらに好ましい。グリシジル(メタ)アクリレート単位は10~45質量%であることがより好ましく、15~40質量%であることがさらに好ましい。その他のビニル単量体単位は0~35質量%であることがより好ましく、0~25質量%であることがさらに好ましい。このような構成のビニル重合体(B)は、特に透明性が優れ、機械的物性の良好な組成物を与える。その他のビニル単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル等の公知の

ビニル系単量体が挙げられ、2種以上を用いることもできる。

ビニル重合体 (B) は、ビニル単量体を $170 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の温度において連続重合させて得られるものが好ましく、 $180 \sim 270^{\circ}\text{C}$ の温度において連続重合させて得られるものがより好ましい。この方法によれば、ゲル化が起こりにくく、且つ組成が均一で不純物の少ない透明性の高いビニル重合体を得られる。このような高温連続重合法としては、特表昭57-502171号、特開昭59-6207号、特開昭60-215007号等に掲示された公知の方法に従えば良い。例えば、加圧可能な反応器を加圧下で所定温度に設定した後、各ビニル単量体、及び必要に応じて重合溶媒とからなるビニル単量体混合物を一定の供給速度で反応機へ供給し、ビニル単量体混合物の供給量に見合う量の重合液を抜き出す方法があげられる。又、ビニル単量体混合物には、必要に応じて重合開始剤を配合することもできる。その場合の配合量としては、ビニル単量体混合物100質量部に対して0.001～2質量部であることが好ましい。圧力は、反応温度と使用するビニル単量体混合物及び溶媒の沸点に依存するもので、反応に影響を及ぼさないので、前記反応温度を維持できる圧力であればよい。反応温度が高すぎると着色の問題が生じる場合があり、低すぎると生産性が悪いなどの問題がおこることがある。単量体混合物の反応器内での滞留時間は、1～60分であることが好ましい。滞留時間が1分に満たない場合は単量体が十分に反応しない恐れがあり、60分を越える場合は、生産性が悪くなってしまうことがある。好ましい滞留時間は2～40分である。

非結晶性ポリエステル (A) 100質量部を基準とするビニル重合体 (B) の配合割合は、0.1～15質量部であり、好ましくは2～10質量部である。ビニル重合体の配合割合が0.1質量部未満であると、組成物の熔融粘度が低すぎるため、すなわち熔融張力の向上がなく、良好な押出成形性が得られない。また、ビニル重合体の配合割合が15質量部を超えると、組成物の押出成形中に熔融した組成物がゲル化しやすく、得られる成形物の表面平滑性が悪化するか、または成形物の透明性が悪くなる。

本発明のポリエステル組成物は、温度 240°C 、せん断速度 608 cm^{-1} における熔融粘度が $400 \sim 2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のものである。ここにいう熔融粘度とは、JIS K7199に規定されるキャピラリーレオメータにて測定された値である。温度およびせん断速度以外の条件として直径1mm、長さ10mm、流入角 180° のダイスを用いた。熔融粘度が $400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満であると、異形押出成形の際、ドローダウン現象が起こり所望の形状の異形押出成形物を得ることができない。また、 $2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超えると、

押出成形の際、メルトフラクチャー現象が起こり、得られる成形物の表面平滑性が悪くなるばかりか、所望の形状を得る事ができない。

また、本発明のポリエステル組成物は、上記のような構成とすることにより透明性の優れたものとなるが、特にヘーズ値が6以下であるものが好ましく、5以下であるものがより好ましい。

本発明のポリエステル組成物は、押出成形法によるフィルム、シートおよび異形成形物の製造に適している。上記熔融粘度を有するため特に異形押出成形物の製造に好適に使用することができる。押出成形法に供される組成物に求められる性能として、ダイスから吐出した特定の形状を付与された熔融物が、空气中若しくは水中、またはサイジング装置で冷却・固化するまでの間、所望の形状を保持することが重要である。すなわち高い熔融粘度や熔融張力を持つ組成物が押出成形方法に適している。一方他の成形方法、例えば射出成形方法は高温で熔融させた樹脂組成物を、樹脂が冷却・固化できる温度以下で管理された金型内に、高圧条件下で流し込む方法である為、射出成形法に供される樹脂組成物の熔融粘度は、より低い事が好適である。従って、射出成形方法は本発明に示される樹脂組成物の特徴を最大に活用できる分野ではない。

押出成形方法に用いられる押出機としては、例えば単軸押出機、同方向回転2軸押出機、異方向回転平行軸2軸押出機、異方向回転斜軸2軸押出機、プラネタリギヤ押出機、等の任意の押出機が任意の形式の押出機を選択できる。

本発明のポリエステル組成物は、目的に応じて任意の添加剤が本発明の効果を損なわない範囲で配合されたものであってもよい。添加剤の例としては、可塑剤、加工助剤、充填剤、顔料等が挙げられる。

本発明のポリエステル組成物は、従来のポリエステルおよびポリエステル組成物に比べ、透明性と熔融張力の高さを両立したものである。また、この組成物から得られる押出成形物の破断伸び率や衝撃強度は、長期の保存安定性に優れたものである。

実施例

(重合体1の製造)

オイルジャケットを備えた容量1リットルの加圧式攪拌槽型反応器のオイルジャケット温度を、200℃に保った。次いで、スチレン（以下Stという。）74質量部、グリシジルメタクリレート（以下GMAという。）20質量部、アクリル酸ブチル（以下BAという。）

6質量部、キシレン15質量部および重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキシド（以下DTBPという。）0.5質量部からなる単量体混合液を原料タンクに仕込んだ。一定の供給速度（48g/分、滞留時間：12分）で原料タンクから反応器に連続供給し、反応器内の混合液質量が580gで一定になるように反応液を出口から連続的に抜き出した。その時の反応器内温は、210℃に保たれた。抜き出した反応液を減圧度30kPa、温度250℃に保った薄膜蒸発機で連続的に揮発成分を分離し、揮発成分をほとんど含まない重合体1を回収した。

単量体混合物の供給開始後、反応器内部の温度が安定してからさらに36分後を薄膜蒸発後の重合体の回収開始点とし、それから180分反応を継続した結果、約7kgの重合体1を回収した。

ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）より求めたポリスチレン換算による重合体1の重量平均分子量（以下Mwという。）は9800であった。またガスクロマトグラフ（GC）による重合体1中の揮発成分量は1%以下であった。

さらに、重合体1を目視で確認したところ、黄変等の着色がなく、透明性の優れたものであった。

重合体の屈折率は次の式1より計算され、その結果、重合体1の屈折率は1.5709であった。

（屈折率の計算式）

$$\text{屈折率} = S_r \times S_w + G_r \times G_w + V_r \times V_w \quad (\text{式1})$$

式1における略号の意味は下記のとおりである。

S_r : S_t 単独重合体の屈折率（1.591）

G_r : GMA単独重合体の屈折率（1.526）

V_r : S_t および GMA 以外のビニル単量体単独重合体の屈折率

例えば、メチルメタクリレート（以下MMA）単独重合体の屈折率（1.4893）

BA単独重合体の屈折率（1.4631）

エチルアクリレート（以下EA）単独重合体の屈折率（1.4665）

アクリル酸単独重合体の屈折率（1.527）

エチレン単独重合体の屈折率（1.51）

アクリロニトリル（以下AN）単独重合体の屈折率（1.5187）

その他のビニル単量体単独重合体の屈折率は、文献「J.Brandup 編、Polymer Handbook、

JOHN WILLEY & SONS 社発行, 1999 年, 第 4 版, V I -571 頁」に記載されている。

S w : ビニル重合体中の S t の質量分率

G w : ビニル重合体中の GMA の質量分率

V w : ビニル重合体中の S t、GMA 以外のビニル単量体の各質量分率

(重合体 2 ~ 1 0 の製造)

重合体 2 ~ 1 0 は、表 1 に示すビニル単量体混合物、重合開始剤量、重合温度条件の他は重合体 1 の製造方法と同様の操作で得られた。このようにして得られた重合体 2 ~ 1 0 の Mw および屈折率は、表 1 に示されるものであった。また、各重合体の色調で黄変等の不具合は認められなかった。

表 1

試験番号	ビニル単量体混合物組成 (質量部)						重合温度	Mw	屈折率
	St	GMA	MMA	BA	キシレン	DTBP			
重合体2	69	30	1		10	0.5	230°C	6400	1.5705
重合体3	69	30	1		15	1	200°C	9200	1.5705
重合体4	69	30	1		15	1	200°C	18000	1.5705
重合体5	50	50			10	0.5	205°C	8700	1.5585
重合体6	49	50	1		13	0.3	180°C	20800	1.5575
重合体7	50	50			10	0.5	230°C	4100	1.5585
重合体8	38	25	29	8	15	0.3	200°C	10600	1.5350
重合体9	50	50			10	0.1	190°C	27000	1.5585
重合体10	90	10			10	0.5	220°C	9000	1.5845

(重合体 11 の製造)

ビニル単量体混合物として St 70 質量部、GMA 20 質量部、AN 10 質量部、キシレン 10 質量部および重合開始剤である DTBP 0.5 質量部を使用し、重合温度として 210℃ の条件で重合反応を行なった他は前記重合体 1 の製造方法と同様の操作を行い、 M_w 9000、屈折率 1.5708 である重合体 11 を得た。しかしながら、重合体 11 の色調を目視で確認したところ、黄変していた。

(ポリエステル組成物の製造)

非結晶性ポリエステルとして、イーストマンケミカル社製 イースター 6763 (以下 PET-G という。)を用いた。PET-G 100 質量部に対し、前記の製造例により得られた各重合体を表 2 に示す割合でそれぞれ添加した。次にヘンシェルミキサーにて PET-G と各重合体を均一に混合した後、同方向平行軸 2 軸押出機 (プラスチック工学研究所製、ST-40)、240℃ の温度条件下にて、ポリエステル組成物を得た。

表 2

試験番号	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8
PET-G	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
重合体1	5				10								
重合体2		5											
重合体3			5								10		
重合体4				5									
重合体5												5	
重合体6													5
重合体7							5						
重合体8								5					
重合体9									5				
重合体10										5			
DOP(ジオクチルフタレート:可塑剤)											20		
破断伸び率 エーjing前(%)	352	353	317	333	368	376	383	303	324	375	381	345	324
破断伸び率 エーjing後(%)	282	240	241	243	257	183	99	251	301	245	311	267	292
ヘーズ	38	3.5	3.0	3.3	4.3	3.1	6.7	18.5	6.0	21.8	-	7.9	6.4
溶融粘度 (Pa・s)	850	1020	970	1130	500	294	1080	1570	1698	740	89	1670	1130
ストランド表面平滑性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	肌荒れ	良好	-	良好	良好
溶融張力 (g)	3.5	3.8	3.7	4.0	2.8	0.0	3.9	4.0	2.5	3.1	0.0	4.1	4.0

(評価用成形物の製造)

名機製射出成形機 M-50AII を用い、シリンダ温度 280℃、金型温度 40℃ の条件にて、前記各組成物を射出成形し、引張試験用テストピース JIS K3113 記載の 1 号試験片を得た。また、成形物の透明性評価用テストピースとして厚さ 2 mm、直径 10 cm の板状成形物を得た。

(引張試験)

インストロン社製 引張試験機 5564 タイプを用い 10 mm/min の速度で破断伸び率を測定した。

(透明性の評価)

日本電色工業製 ヘーズメータ Σ-80 を用い、前記板状成形物のヘーズを測定した。

(押出成形性の評価)

直径 1 mm、長さ 10 mm、流入角 180° のダイスを備えた東洋精機株式会社製キャピラリーグラフ 1C を用い、240℃、せん断速度 608 cm⁻¹ の条件下で、前記樹脂組成物の熔融粘度とストランド表面平滑性を観察した。さらに、せん断速度 60.8 cm⁻¹ の条件で熔融張力を測定した。

(保存安定性 (エージング試験))

温度 50℃ の乾燥機中に前記引張試験用テストピースを 5 日間静置後、前記引張試験の条件で破断伸び率を測定した。

(評価結果のまとめ)

前記各評価を実施した結果、表 2 に示されるように、実施例 1～4 の樹脂組成物は機械的物性の保存安定性および透明性が優れ、且つ熔融粘度および熔融張力が高い事が明らかとなった。また、実施例 5 の樹脂組成物は、透明性がやや悪くなるものの、実使用に支障のないレベルであった。さらにその他の物性は本発明記載の目的を満たすものであった。また、重合体 1 に代えて重合体 11 を使用して実施例 1 と同様に評価したところ、黄色に着色はしていたが、評価結果は良好であった。

しかし、比較例 1 および 6 では熔融粘度や熔融張力が低く、押出成形、特に異形押出成形方法には不適であった。比較例 2 は機械的物性の保存安定性に乏しい。また、比較例 3、5、7 および 8 は、それぞれ用いられた重合体 8、10、5 および 6 の屈折率が本発明の範囲外であった為、透明性の優れた成形物を得ることができなかった。さらに比較例 4 では、熔融樹脂中にゲルが発生し、ストランド表面平滑性が悪かった。

産業上の利用可能性

本発明のポリエステル組成物は、透明性が優れ、異形押出成形に好適に使用でき、本発明のポリエステル組成物を使用することにより、長期保管中の寸法変化や機械的物性低下が少ない設計により忠実なフィルム、シート、成形品が得られる。

請求の範囲

1. 熔融温度が240℃以下である非結晶性ポリエステル(A) 100質量部および屈折率が1.565~1.575であり重量平均分子量が6000~25000でありスチレン単位およびグリシジル(メタ)アクリレート単位を有するビニル重合体(B) 0.1~1.5質量部を含有し、温度240℃、せん断速度608 cm⁻¹における熔融粘度が400~2000 Pa·sであるポリエステル組成物。
2. フィルム製造もしくはシート製造用または異形押出成形用に使用される請求項1に記載のポリエステル組成物。
3. 非結晶性ポリエステル(A)が、二価カルボン酸単位100モル%を基準とする炭素数8~14の芳香族二価カルボン酸単位およびその他の二価カルボン酸単位の割合がそれぞれ80~100モル%および0~20モル%であり、二価アルコール単位100モル%を基準とする1,4-シクロヘキサンジメタノール単位およびその他の二価アルコール単位の割合がそれぞれ10~100モル%および0~90モル%であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリエステル組成物。
4. ビニル重合体(B)が、スチレン単位45~75質量%、グリシジル(メタ)アクリレート単位5~55質量%およびスチレン、グリシジル(メタ)アクリレート以外の窒素原子を含まないビニル単量体単位0~50質量%からなることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポリエステル組成物。
5. ビニル重合体(B)が、ビニル単量体を170~350℃の温度において連続重合させて得られるものであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のポリエステル組成物。
6. ヘーズ値が6以下である請求項1~5のいずれかに記載のポリエステル組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L67/00-67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-265765 A (Toa Gosei Co., Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Column 1, lines 2 to 23; Column 5, line 24 to column 6, line 4 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 October, 2003 (30.10.03)Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 67/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 67/00- 67/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-265765 A (東亜合成株式会社) 2002.09.18、第1欄第2-23行、第5欄第24行-第 6欄第4行 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.10.03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456